

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C07C 265/04, 263/10, C08G 18/73, C09D 175/04, C09J 175/04	A1	(11) 国際公開番号 WO98/31662 (43) 国際公開日 1998年7月23日 (23.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00115 (22) 国際出願日 1998年1月14日 (14.01.98) (30) 優先権データ 特願平9/5800 1997年1月16日 (16.01.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 北井三正(KITAI, Mitsumasa)[JP/JP] 龍頭博幸(RYUUTOU, Hirotaka)[JP/JP] 矢羽田敏彦(YAHATA, Toshihiko)[JP/JP] 〒806 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社 黒崎事業所内 Fukuoka, (JP) 原 善則(HARA, Yoshinori)[JP/JP] 副島裕司(SOEJIMA, Yuuji)[JP/JP] 〒227 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP)	岩根 寛(IWANE, Hiroshi)[JP/JP] 〒300-03 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki, (JP) (74) 代理人 弁理士 今村正純, 外(IMAMURA, Masazumi et al.) 〒103 東京都中央区八重洲1丁目8番12号 藤和八重洲一丁目ビル7階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開審類 国際調査報告書	
(54) Title: ALIPHATIC TRIISOCYANATE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND POLYURETHANE RESIN MADE FROM THE COMPOUND (54) 発明の名称 脂肪族トライソシアネート化合物及びその製造方法並びにその化合物を用いたポリウレタン樹脂 (57) Abstract 3-Isocyanatomethyl-1,6-hexamethylene diisocyanate useful in the production of polyurethane resins such as polyurethane polyisocyanates; a process for producing 3-isocyanatomethyl-1,6-hexamethylene diisocyanate, characterized by reacting 3-aminomethyl-1,6-hexamethylenediamine with phosgene in the presence of a tertiary amine; and a coating or adhesive containing a polyurethane resin produced from the isocyanate compound.		

(57) 要約

ポリウレタンポリイソシアネートなどのポリウレタン樹脂の製造に有用な3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、及び3級アミンの存在下に3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとを反応させることを特徴とする、3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの製造方法、並びに上記イソシアネート化合物を用いて製造されたポリウレタン樹脂を含む塗料又は接着剤。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スウェーデン
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チヨード
AU	オーストラリア	GB	英國	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルコメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TR	トルコダック・トバゴ
BG	ベルギー	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダック・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギニアシエラ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	IU	ハイチ	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	DE	ドイツ	MX	メキシコ	VN	ベネズエラ
BY	ベラルーシ	EL	エジプト	NE	ニジエール	YU	ユーゴースラヴィア
CA	カナダ	IS	イスラエル	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CF	中央アフリカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボアール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SD	スードアン		
CY	キプロス	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LI	セントピテンシティ	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	シリア	SI	スロヴェニア		
DK	デンマーク	LR	シリベリヤ	SK	スロ伐キア		
EE	エストニア	LS	ソマリ	SL	シエラ・レオーネ		
ES	スペイン						

明細書

脂肪族トリイソシアネート化合物及びその製造方法

並びにその化合物を用いたポリウレタン樹脂

技術分野

本発明は新規な脂肪族トリイソシアネート化合物及びその製造方法に関するものである。また、本発明は、このイソシアネート化合物を用いて製造されるポリウレタン樹脂及び該ポリウレタン樹脂を含む塗料又は接着剤等に関するものである。

背景技術

イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応割合（モル比）が（イソシアネート基／活性水素基（水酸基等）） > 1 であり、分子末端がイソシアネート基であるポリウレタン樹脂（本明細書において「ポリウレタンポリイソシアネート」という場合がある。）は、活性水素を含有する樹脂の硬化剤として使用されており、例えば、金属、プラスチック、木工、磁気記録媒体用等の塗料、および接着剤等の広範な用途に応用されている。塗膜の乾燥性と硬化性、およびその塗膜物性は塗料や接着剤の重要な因子であり、これらの物性には、塗料または接着剤中のポリウレタンポリイソシアネートの官能基数とイソシアネート基の反応性が大きく寄与している。

従来、無黄変型ポリウレタンポリイソシアネートの製造には、ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネート等の有機ジイソシアネート化合物が使用されている。また、官能基数を高めたポリウレタンポリイソシアネートとして、これらの有機ジイソシアネート化合物と短鎖のポリオール化合物との反応物や、有機ジイソシアネート化合物のポリイソシアヌレート体などが用いられている。しかしながら、これらのポリウレタンポリイソシアネートは高粘度であ

り、取り扱いが不便であることから、一般的には溶剤で希釈した後に使用する必要がある。

(イソシアネート基／活性水素基) < 1 となるようにポリオール化合物等をイソシアネート化合物に対して過剰に反応させることにより分子末端を水酸基としたポリウレタン樹脂（本明細書において「ポリウレタンポリオール」という場合がある。）は、耐摩耗性、柔軟性、強度、接着性等に優れていることから、塗料、インキ、接着剤、合成皮革等の用途に幅広く用いられている。特に、自動車、家電製品、建材等の分野において、金属、プラスチック、木等の各種素材への塗装用の塗料としてポリウレタンポリオールの需要が急増しており、それぞれの要求性能にあった種々のポリウレタンポリオールが提案されている。

従来、ポリウレタンポリオールの水酸基の官能基数を高めるために、3官能以上のポリオール化合物が多く使用されている。しかしながら、グリセリンは2級の水酸基を有しているためにイソシアネート基との反応性が低く、反応が進行し難いという問題があり、また、トリメチロールプロパン等は、固体であるために製造上の取り扱いが不便であるという問題がある。官能基数を高めるためにジイソシアネート化合物と短鎖のポリオール化合物との反応物などの従来のポリウレタンポリイソシアネートを用いた場合には、官能基数が多いために架橋密度や分子量の制御が困難になるという問題があった。

一方、ポリウレタン樹脂の製造に用いられるイソシアネート化合物は人体に有害であることから、イソシアネート化合物の蒸気圧は低いことが望ましい。従来、このような観点から、低蒸気圧の脂肪族イソシアネート化合物として、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート（特開昭56-61341号公報、特開昭60-233044号公報参照）、4-イソシアナトプロピル-1, 7-ヘプタメチレンジイソシアネート（特開平2-145556号公報参照）、1, 6, 11-ウンデカメチレントリイソシアネート（特開昭55-327号公報参照）などが提案されている。

しかしながら、イソシアネート化合物は、その製造過程において蒸留精製を必

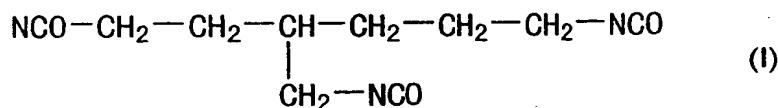
要とするので、イソシアネート化合物の蒸気圧が低過ぎるとその製造が困難になるという問題が生じる。従って、人体に有害でない程度の低蒸気圧を有しており、工業的規模で蒸留精製が可能なイソシアネート化合物が望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、人体に有害でない程度の低蒸気圧を有しており、工業的規模で蒸留精製が可能なイソシアネート化合物、及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、上記の特徴を有するイソシアネート化合物を用いて製造されたポリウレタン樹脂を提供することにある。より具体的には、フォーム、塗料、接着剤、コーティング剤、フィルム、エラストマー等に使用するのに適したポリウレタン樹脂を提供することにある。

本発明により提供されるイソシアネート化合物は、下記式 (I) で表される 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。



このイソシアネート化合物は、沸点が 150°C / 2 mmHg であり、工業的な規模で容易に真空蒸留することができるという特徴を有している。また、25°Cにおける蒸気圧は 0.00075 mmHg であり、広く用いられている脂肪族イソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネートの蒸気圧 0.0150 mmHg に比べて約 20 分の 1 と十分に低く、常温ではほとんど気化しないとという特徴がある。

本発明により提供される 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの製造方法は、3 級アミンの存在下に 3-アミノメチル-1, 6-

ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとを反応させることを特徴としている。

この方法は、好ましくは、3級アミンの存在下に不活性溶媒中で3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとを40°C以下で反応させて3級アミン塩酸塩が析出しているスラリーを生成させ、次いでこのスラリーを加熱して3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含むスラリーとし、これを濾過して主として3級アミン塩酸塩を含む濾滓と主として不活性溶媒及び3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む濾液とに分離した後、濾液を塩酸捕捉剤の存在下に蒸留する工程を含んでいてよい。

本発明のさらに別の観点から提供されるポリウレタン樹脂は、3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとポリオール化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂であり、好ましくは、ポリウレタンポリイソシアネート又はポリウレタンポリオールとして提供される。これらのポリウレタン樹脂を含有する塗料又は接着剤も本発明により提供される。

図面の簡単な説明

第1図 実施例1で得られた3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのIRスペクトルを示す図である。

第2図 実施例1で得られた3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのNMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

上記の式(I)で表される3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは、対応するトリアミン、すなわち3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンを、常法によりホスゲンと反応させることにより製造できる。原料の3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンは122°C/8mmHgの沸点を有する化合物であり、アクリロニトリルを2量化して得られる

メチレングルタロニトリルにシアン化水素を付加させた後、水素還元することにより製造することができる。

アミンにホスゲンを反応させてイソシアネート基を生成させるための方法として、以下の2つの方法を利用することができる。その一つは、アミンに塩酸、硫酸、リン酸、酢酸等の酸を付加させて塩、好ましくは塩酸塩とした後、これに不活性溶媒中で60～230℃でホスゲンを反応させてイソシアネート化合物とする方法である。他の一つは、アミンに低温、通常は40℃以下、好ましくは10℃以下でホスゲンを反応させてカルバミン酸クロライドを生成させ、ついでこれを60～230℃、好ましくは100～180℃で脱塩酸させてイソシアネート化合物とする方法である。これらの方法はいずれも当業者に周知である。

本発明に係る3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは、上記のいずれの方法によっても製造することができる。前者の方法では、アミンとホスゲンとの反応に際して、生成したイソシアネート化合物と未反応のアミンとが反応して尿素化合物が生成するのを抑制できるという利点がある。もつとも、この方法では、アミン塩酸塩が大粒子ないしは凝集物として得られるので、これを粉碎してホスゲンとの反応に供するわずらわしさがある。従って、本発明のイソシアネート化合物の製造には、通常は後者の方法を採用することが望ましい。

後者の方法においても、周知のように、カルバミン酸クロライドを生成させた後にこれを昇温してイソシアネート化合物に転換する過程において、カルバミン酸クロライドが凝集して凝集塊を生成したり、反応器に付着するという問題があるが、本発明者らは三級アミンの存在下にホスゲンとの反応を行わせることにより、この問題を回避し得ることを見出した。

すなわち、常法によりベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、デカリン等の反応に不活性な溶媒中で3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンに低温でホスゲンを反応させる際に、反応系にピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、キノリ

ン、ピコリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピラジン等の3級アミンを添加することにより、後続する昇温工程での凝集物の生成・付着を回避することができる。

3級アミンは不活性溶媒中に予じめ添加しておいてもよく、あるいは原料の3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンと一緒に反応系に添加してもよい。3級アミンは、反応系において3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとの反応から生成する塩化水素と反応してアミン塩酸塩となり、塩酸捕捉剤として作用する。3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンに対して3級アミンを通常は3モル倍以上用いることができ、4~5モル倍程度用いるのが好ましい。

なお、アミンとホスゲンとを低温で反応させる際には、反応系に存在するホスゲンが原料のアミノ基に対して常に当量以上となるようにするのが好ましい。そのためには、ホスゲンを予じめ不活性溶媒に溶解させて反応系に仕込んでおき、その中に原料の3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンを供給するか、又は原料アミンに対するホスゲンのモル比を3以上として両者を同時に反応系に供給すればよい。

原料の3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとの反応は、常法に従って40°C以下、特に10°C以下で行うのが好ましい。ついで、反応生成物を常法に従ってホスゲンの存在下に40~230°C、特に100~180°Cに昇温させて脱塩化水素反応を生起させ、3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートに転換する。反応終了後、残留しているホスゲンを除去し、反応混合物を濾過して懸濁している3級アミン塩酸塩を除去した後、蒸留により3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを得ることができる。蒸留では、通常は先ず常圧ないし減圧下で蒸留して不活性溶媒を留去した後、ついで残留物を真空蒸留して目的物である3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを留出させるのが好適である。

なお、3級アミン塩酸塩を濾過した後の濾液中には微量の3級アミン塩酸塩が溶解しているが、濾液の蒸留に際して残存している3級アミン塩酸塩が解離して3級アミン及び酸塩となって留出し、製品中に混入して再び3級アミン塩酸塩となって製品の品質を低下させることがある。従って、濾液の蒸留に際しては、濾液中に酸化カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等を添加して、解離により生成する塩酸を捕捉することが好ましい。

このようにして得られた3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは、沸点が150°C/2mmHgであり、常温では極めて流動性の良い液体である。

つぎに、本発明のイソシアネート化合物を用いたポリウレタン樹脂の製造について説明する。

ポリウレタン樹脂の中で末端がイソシアネート基であるポリウレタンポリイソシアネートの製造に用いられるポリオール化合物としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、エリスリトール、ソルビトール、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール等の3官能以上の多価アルコールや、单量体グリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 3-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ペントジオール、3-メチル-1, 5-ペントジオール、2-メチル-2, 4-ペントジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3, 5-トリメチル-1, 3-ペントジオール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペントジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール。

ル等の脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコールなどが挙げられる。また、高分子量ポリオール、例えばビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとの付加物であるグリコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール等のポリオール化合物を用いてもよい。

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の官能基数3以上のポリオール、エチレンジアミン、トリエンジアミン類のポリアミン類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させた水酸基含有ポリエーテルポリオール等、及びテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のトリ及びテトラカルボン酸等と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、2-エチル2-ブチルプロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のジオール、又はトリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール、又はビスフェノールA、ビスフェノールF等との重縮合反応によって得られるものなどが挙げられる。

ポリエーテルエステルポリオールとしては、エーテル基含有ジオール又は他のグリコールとの混合物を前記ジカルボン酸またはそれらの無水物と反応させるか、あるいはポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させることによつ

て得られるもの、例えばポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートが挙げられる。

ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートとの脱アルコール縮合反応、多価アルコールとジフェニルカーボネートとの脱フェノール縮合反応、多価アルコールとエチレンカーボネートとの脱エチレングリコール縮合反応等で得られるものを用いることができる。この場合の多価アルコールとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、2-エチル2-ブチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、あるいは、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオールを用いたポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

また、ジアミンやアミノアルコール等を用いることも可能である。ジアミン類としてはヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン等が挙げられ、アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

これらポリオール化合物の好適な分子量は500～5000程度である。分子量が5000を越えるポリオール化合物を用いると架橋密度が下がり、塗膜強度が落ちる場合がある。

本発明のポリウレタン樹脂の製造においては、その性能が損なわれない範囲内で他のイソシアネート化合物を併用することも可能である。このようなイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、キシレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、

m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ウレトニミン変性体等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。また、これらのイソシアヌレート変性体、ビュレット変性体、ウレトニミン変性体、カルボジイミド変性体などを用いてもよい。これらのイソシアネート化合物は単独で用いてもよいが、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。また、必要に応じて3官能性以上のポリイソシアネート化合物を使用してもよい。

本発明のポリウレタンポリイソシアネートの製造（ウレタン化反応）における反応温度は、通常10～90°Cの範囲から選択することができ、反応用触媒は一般的には不要である。もっとも、場合によってはジブチルスズジラウレートやジブチルチンジオクトエート等の有機錫系触媒、オクタン酸鉛等の有機鉛系触媒、あるいはトリエチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等の3級アミン系化合物の触媒を使用することも効果的である。ウレタン化反応の進行は、反応の途中段階のNCO含有量を測定することにより追跡可能であり、目標とするNCO含有量に到達した時点で反応を停止させることができる。

ウレタン化反応は溶剤中で行うことも可能である。使用される溶剤としてはポリウレタン製造に常用の不活性溶剤、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エ

チレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤などを挙げることができ、これらを2種以上組み合わせて使用してもよい。使用する溶剤の種類、量、樹脂濃度を選択することにより、使用条件に応じた粘度に調整することができる。

本発明のポリウレタン樹脂において、その分子末端官能基が（イソシアネート基／活性水素基） > 1 であるもの（すなわちポリウレタンポリイソシアネート）については、その分子量は重量平均分子量で350～100000、好ましくは650～20000であることが好ましい。重量平均分子量が100000を超えると、架橋間分子量が長くなつて塗膜強度が落ちたり、粘度が高くなりすぎて作業性が低下することがある。

本発明のイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応によってポリウレタン樹脂の中の1つであるポリウレタンポリオールを製造する場合には、その分子末端官能基が（イソシアネート基／活性水素基） < 1 となるようにすればよい。その際、必要に応じて末端停止剤としてジ- n -ブチルアミンなどのジアルキルアミン、ブチルアミン等のモノアルキルアミン、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のモノアルコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のモノアミノアルコール等を用いてもよい。

本発明のポリウレタンポリオールの分子量は、重量平均分子量で5000～300000、好ましくは15000～200000であることが好ましい。重量平均分子量5000未満では塗膜の強度が低くなり、300000を超えると粘度が高くなりすぎて作業性が低下することがある。

本発明のポリウレタンポリオールには、必要に応じて既存のポリウレタンポリイソシアネートを単独で、あるいは2以上を組み合わせて配合してもよい。このような目的に用いられるポリウレタンポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレン

ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、上記ジイソシアネート化合物の3量化物、水との反応により得られるビュレット変性体等が挙げられる。

上記のポリウレタン樹脂を含む本発明の塗料、コーティング剤、接着剤は、さらにポリオール化合物を含んでいてもよい。このような目的で用いられるポリオール化合物としては、例えば、分子内に2個以上の水酸基を有する重量平均分子量50～300000のものを好適に用いることができる。具体的には、前述した単量体グリコール類や3官能以上のポリオール類、飽和または不飽和ポリエステルポリオール、飽和または不飽和の油変性または脂肪酸変性アルキッドポリオール、アミノアルキッドポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、エポキシポリオール、ポリウレタンポリオール、セルロースアセテートブチラートポリオール、含フッ素ポリオール等が挙げられる。これらのうち、塗膜性能（光沢、肉薄感、硬度、可簾性、耐久性等）、作業性（乾燥性、硬化性等）、コスト等の点で、飽和または不飽和ポリエステルポリオール、飽和または不飽和の油変性または脂肪酸変性アルキッドポリオール、アクリルポリオールが好ましい。なお、これらポリオール化合物の重量平均分子量が300000を越えると架橋密度が下がり、塗膜強度が落ちることがある。

本発明の塗料、コーティング剤、接着剤に配合されるポリウレタンポリイソシアネートとポリオール化合物との配合割合（モル比）は、得られるポリウレタン樹脂において（イソシアネート基／活性水素基）=0.1～20の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5～15の範囲である。（イソシアネート基／活性水素基）が0.1以下では、硬化物の架橋が不十分で塗膜強度がなく、耐薬品性、耐溶剤性等の物性が低下する場合があり、また、20を越えると硬化物が脆く、耐衝撃性が低下することがある。

本発明の塗料、コーティング剤、接着剤は、必要に応じて一般に使用される硬化促進触媒、硬化遮延剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、レベリング剤等

の各種添加剤及び各種顔料等を含んでいてもよい。塗料用イソシアネート硬化剤を配合した本発明の塗料は通常の塗装方法によって塗装することができる。例えば、エアレススプレー機、エアスプレー機、静電塗装、浸漬、ロール塗装機、ハケ、衝突混合型のスプレー機、ペーパーインジェクションキュア（V I C）方式の塗装機等を用いて塗装することができる。

本発明によれば、反応性、塗膜物性などに優れたポリウレタンポリイソシアネートが提供される。そして、本発明のポリウレタン樹脂を含むポリウレタン塗料、ポリウレタン接着剤は、従来の塗料や接着剤よりも塗膜性能が良好であり、あるいは接着性が優れている。このため、金属、プラスチック、コンクリート、木材用の塗料や、オーディオテープ、ビデオテープ、フロッピーディスクなどの磁気記録媒体、インキ、合成皮革、接着剤、繊維などの広範囲な分野に適用できる。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定されることはない。実施例および比較例における「部」および「%」は、特に断りがない限り「重量部」および「重量%」を意味する。

<実施例 1>

攪拌装置、温度計、コンデンサー及びガス吹き込み管を備えたガラス製反応器にオルトジクロルベンゼン 530 g、ピリジン 98 g を仕込み、10°Cに冷却した。次いで反応系内にホスゲンガスを 125 g 供給して溶解させた。この溶液を 10°C以下に保ちつつ、オルトジクロルベンゼン 100 g に 3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン 40 g を溶解させた溶液を 2 時間かけて攪拌下に滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間攪拌を続けた。反応系はピリジン塩酸塩の比較的流動性のあるスラリーとなった。このスラリーにホスゲンを 30 g/Hr で供給しながら約 2 時間かけて 130°Cまで昇温し、この温度でさらに 5 時間 30 g/Hr でホスゲンの供給を続けた。反応系は最終的にはピリジン塩酸塩の小粒子スラリーとなった。

反応液に窒素ガスを吹き込んで残留ホスゲンを除去したのち、濾過してピリジン塩酸塩を除去した。濾液 100 mmHg の圧力下で蒸留してオルトジクロルベンゼンを留去したのち、さらに真空度を上げて沸点 150°C / 2 mmHg の留分 40 g を得た。得られた留分は、分析の結果 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートと同定された。

GC-MS : M^+ / e 223 と三個のNCO基を確認した (3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの分子量 : 223.23)

IR : 2300 cm^{-1} 付近にイソシアネート基による極めて強い特性吸収を認めた。

$^1\text{H-NMR}$: δ_{ppm} 1.4 ~ 1.8 に 7H 分 (CH 、 CH_2 が 3 種)、3.4 付近に 6H 分 (CH_2 が 3 種) が確認された。

NCO含有率 : 下記の方法により測定し、表-1に示した。 (計算値 56.5%)

<比較例 1 >

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート (商品名 : デュラネート 50M (HDI) 旭化成 (株) 社製) の粘度およびNCO含有量を測定し表-1に示した。

<比較例 2 >

イソホロンジイソシアネート (商品名 VESTANAT IPDI ヒュルス (株) 社製) の粘度およびNCO含有量を測定し表-1に示した。

<比較例 3 >

デュラネート THA-100 (旭化成 (株) 社製 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体 (3量体) 樹脂固形分 100%) の粘度およびNCO含有量を測定し表-1に示した。

<比較例 4 >

VESTANAT T1890/100 (ヒュルス (株) 社製商品名 インホロンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体 (3量体) 樹脂固形分 100%)

<粘度測定法>

イソシアネート化合物の粘度測定は J I S K-1603 に準拠し E 型粘度計 (V I S C O N I C E H D-R 型、(株) T O K I M E C 社製) を使用した。測定温度 25°C、サンプル量 1.5 ml、標準ローター (1° 34') で測定した。

<NCO含有量測定法>

イソシアネート化合物の NCO 含有量測定は J I S K-1603 に準拠し測定した。

表-1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
イソシアネート種	3-イソシアナト-1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート	1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	デュラネート THA-100	VESTANAT T1890
粘度 (mPa·s /25°C)	10	3	13	2340	固体
NCO 含有量 (Wt%)	55.4	49.4	37.8	21.3	16.9

<実施例 2 >

実施例 1 により得られた 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとポリオール (クラレポリオール P-1010 水酸基価 116.5 KOHmg/g クラレ (株) 社製) とを用いて以下に示した評価試験を行い、その結果を表-2 に示した。

<比較例 5 >

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとポリオールとを用いて以下に示した評価試験を行い、その結果を表-2 に示した。

<比較例 6 >

イソホロンジイソシアネートとポリオールとを用いて以下に示した評価試験を行い、その結果を表-2 に示した。

<比較例 7 >

デュラネート THA-100 とポリオールとを用いて以下に示した評価試験を行い、その結果を表-2 に示した。

<比較例 8 >

VESTANAT T 1890/100とポリオールとを用いて以下に示した評価試験を行い、その結果を表-2に示した。

<評価試験>

(1) 反応率

イソシアネート化合物とポリオール化合物とを、イソシアネート基と水酸基との官能基数が 1.1 対 1 となる量で混合し、得られた混合物を厚さ 2 mm のガラス板上に乾燥膜厚 3 μ m になるように塗布し、23°C、5 分放置後、塗膜をもう 1 枚のガラス板ではさみ、赤外吸収スペクトル (FT-IR H-230、日本分光 (株) 製) で、 2270 cm^{-1} にあるイソシアネート基の吸光度を測定した。その後 80°C、1 時間と 4 時間加熱後の吸光度を測定し、23°C 5 分後の吸光度を 100 とし、1、4 時間後のイソシアネート基の吸光度の減少度から反応率 (%) を計算した。

(2) 破断強度、破断伸度

イソシアネート化合物とポリオール化合物とをイソシアネート基と水酸基との官能基数が 1.1 対 1 となる量で混合し、離型紙上に塗布して 80°C で 24 時間加熱し、硬化させて膜厚が 100 μ m の塗布膜を得た。

得られた塗膜のフィルム物性を JIS K 6301 に準じテンシロンUTM-I III-100 ((株) 東洋ボールドワイン製) を用い、温度 23°C、相対湿度 65% の条件下で測定した。

(3) 耐溶剤性

イソシアネート化合物とポリオール化合物とをイソシアネート基と水酸基との官能基数が 1.1 対 1 となる量で混合し、ガラス板上に塗布して 80°C で 24 時間加熱し、硬化させて膜厚が 100 μ m の塗布膜を得た。

この塗膜表面に、表 2 に示す溶剤を滴下し、30 秒後に溶剤をふき取った後の表面状態を目視で観察して下記の基準で判定した。

◎：全く変化の認められない

○：溶剤の輪郭が残る

△：塗膜表面の一部が溶解

×：塗膜の大部分に溶解

表-2

		実施例 2	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ホリオール添加部数 (部)		100	100	100	100	100
イソシアネート種		3-イソシアナト-1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート	1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	デュラネート THA-100	VESTANAT T1890
イソシアネート添加部数 (部)		16.9	19.2	25.4	45.0	56.8
反応率	1 時間後	51%	45%	46%	26%	19%
	4 時間後	82%	85%	58%	60%	59%
破断強度 (Mpa)		1.0	*1	*1	3.3	44.0
破断伸度 (%)		20	*1	*1	80	270
耐溶剤性	アセトン	○	×	×	○	○
	メチルエチルケトン	○	×	×	○	○
	酢酸エチル	○	×	×	○	○
	トルエン	○	×	×	○	○

*1 : 塗膜として得られず

上記の実施例および比較例から、以下のことが明らかである。

(1) 実施例 1 および比較例 2～4 とを比較すると、実施例 1 で用いている 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは 2 官能であるヘキサメチレンジイソシアネートと同様な粘度でもあるに関わらず、NCO 含有量は多官能であるヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートよりも高い。

(2) 実施例 2 と比較例 5～8 とを比較すると、実施例 2 で用いている 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは、比較例 2 および 3 で用いている 2 官能のジイソシアネート化合物と同等以上の反応性を有しており、比較例 7 および 8 で用いている多官能のイソシアネート化合物よりも高い反応性を示し、さらに硬化性にも優れている。

(3) 実施例 2 と比較例 5 および 6 とを比較すると、実施例 2 では硬化塗膜が得られているが、比較例 5 および 6 では硬化塗膜が得られていない。

(4) 実施例 2 と比較例 7 および 8 とを比較すると、実施例 2 ではイソシアネート化合物の添加量が少ないにも関わらず、得られた塗膜の耐溶剤性は同等である。

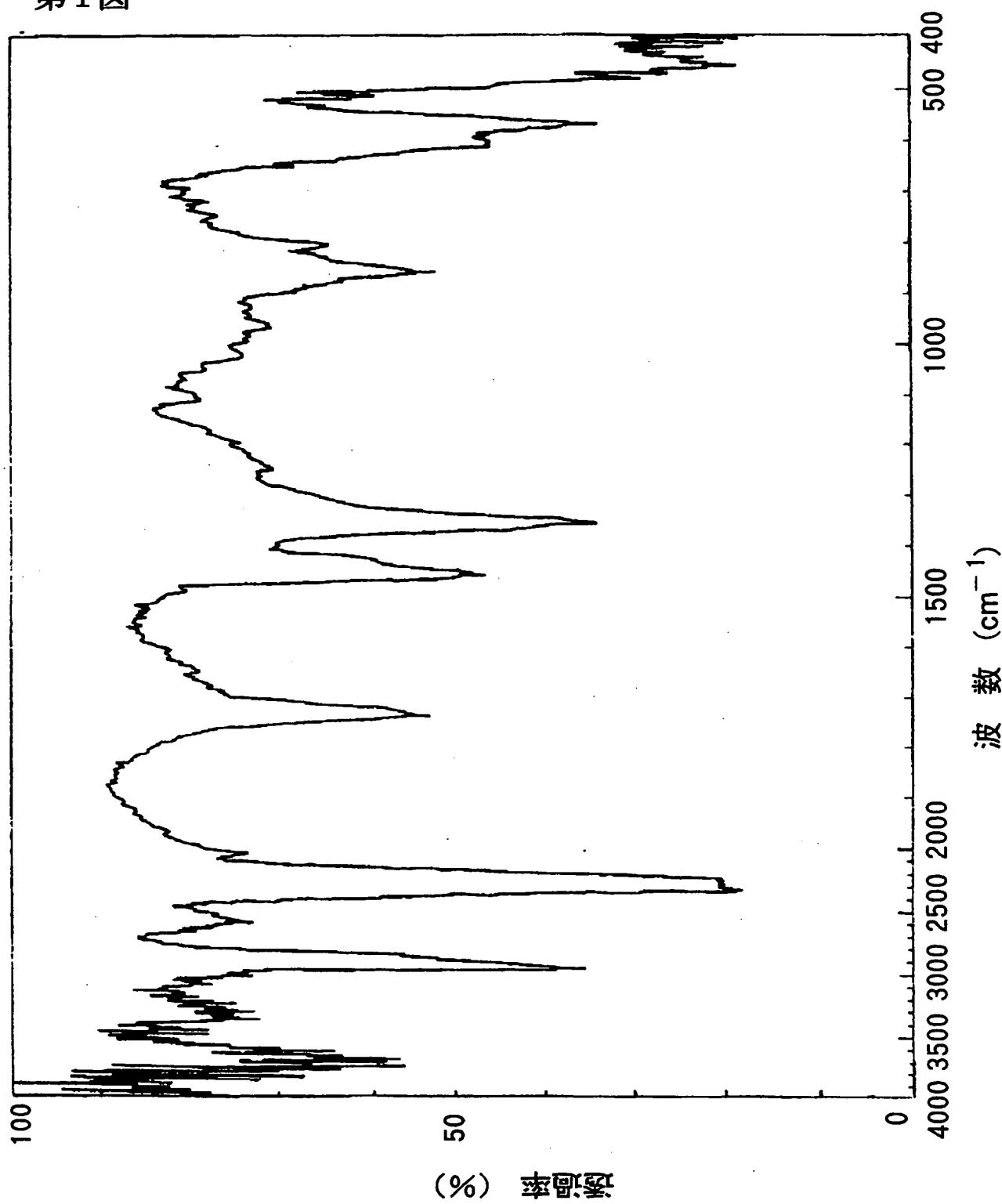
産業上の利用可能性

上記の実施例から明らかなとおり、本発明の 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは低粘度で作業性に優れており、また、高い NCO 含有量を有しているため、従来使用されているイソシアネート化合物よりも少量の添加で同等の塗膜物性が得られる。さらに、本発明の 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートは反応性に優れており、硬化速度が速く、かつその硬化物の架橋密度が高いため、フォーム、金属、プラスチック、木工、磁気記録媒体等の塗料分野、および接着剤分野への応用に好適である。

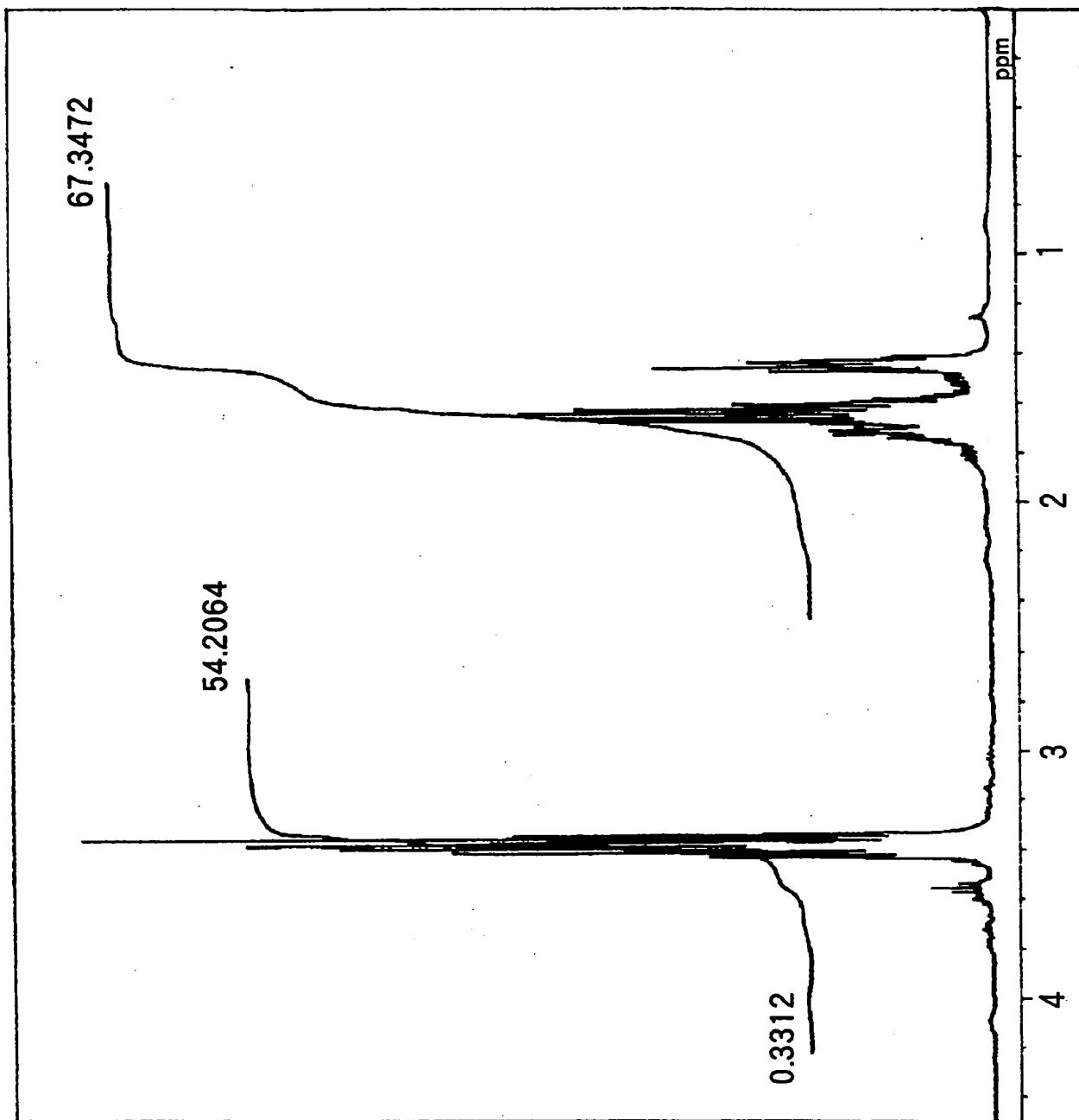
請求の範囲

1. 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート。
2. 3級アミンの存在下に3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとを反応させることを特徴とする、3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの製造方法。
3. 3級アミンの存在下に不活性溶媒中で3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとホスゲンとを40°C以下で反応させて3級アミン塩酸塩が析出しているスラリーを生成させ、次いでこのスラリーを加熱して3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含むスラリーとし、これを濾過して主として3級アミン塩酸塩を含む濾滓と主として不活性溶媒及び3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む濾液とに分離し、濾液を塩酸捕捉剤の存在下に蒸留して3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを得ることを特徴とする3-アミノメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの製造方法。
4. 3-イソシアナトメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとポリオール化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂。
5. 請求項4に記載のポリウレタン樹脂を含有する塗料。
6. 請求項4に記載のポリウレタン樹脂を含有する接着剤。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C265/04, 263/10, C08G18/73, C09D175/04, C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07C265/04, 263/10, C08G18/73, C09D175/04, C09J175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-12525, A (Bayer AG.), January 14, 1997 (14. 01. 97), Refer to Claims	1
Y	& EP, 749958, A1 & DE, 19523385, A1 & US 5633396, A	2-6
Y	JP, 8-59592, A (Aibaitsu K.K.), March 5, 1996 (05. 03. 96), Refer to Par. No. [0018] (Family: none)	2-3
Y	JP, 57-200419, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), December 8, 1982 (08. 12. 82), Refer to Claims ; page 5, upper right column, lines 18 to 20 ; Examples (Family: none)	4-6
Y	JP, 61-7321, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 14, 1986 (14. 01. 86), Refer to Claims ; page 4, upper left column, lines 3 to 6 ; Examples (Family: none)	4-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
April 13, 1998 (13. 04. 98)Date of mailing of the international search report
April 21, 1998 (21. 04. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C07C265/04, 263/10, C08G18/73, C09D175/04, C09J175/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C07C265/04, 263/10, C08G18/73, C09D175/04, C09J175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 9-12525, A, (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 14.1月.1997(14.01.97), 特許請求の範囲参照, & EP, 749958, A1 & DE, 19523385, A1 & US 5633396, A	1 2~6
Y	JP, 8-59592, A, (アイバイン株式会社), 5.3月.1996(05.03.96), 【0018】参照, (ファミリーなし)	2~3
Y	JP, 57-200419, A, (旭化成工業株式会社), 8.12月.1982(08.12.82), 特許請求の範囲, 第5頁右上欄第18行~第20行及び実施例参照,	4~6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 04. 98

国際調査報告の発送日

21. 04. 98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂崎 恵美子

4H 9451

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 61-7321, A, (旭化成工業株式会社) , 14.1月.1986(14.01.86), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第3行～第6行及び実施例参照, (ファミリーなし)	4～6